

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-83055

(43)公開日 平成 6 年(1994) 3 月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5		
	7/004	5 0 3		
	7/028			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
		7352-4M		3 6 1 L
審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 23 頁) 最終頁に続く				

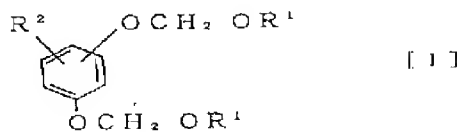
(21)出願番号	特願平5-191999	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成 5 年(1993) 7 月 6 日	(71)出願人	000252300 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 1 番 2 号
(31)優先権主張番号	特願平4-210961	(72)発明者	谷 美幸 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社
(32)優先日	平 4 (1992) 7 月15日	(72)発明者	遠藤 政孝 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 平井 順二 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規なネガ型レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【要約】

【構成】アルカリ可溶性樹脂と、下記一般式 [I]

【化1】



で示される化合物と、露光により酸を発生する感光性化合物及びこれらを溶解可能な溶剤を含んでなる成るネガ型レジスト材料、及びこれを用いたネガ型のパターン形成方法。

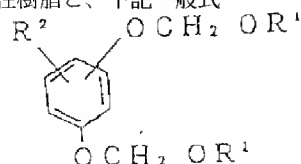
【効果】本発明のレジスト材料を300nm以下の光源、例えば遠紫外光 (Deep UV)、例えばKrFエキシマレーザ光 (248.4nm) 等の露光用レジスト材料として用いた場合には、極めて高い解像性能を有し、且つ露光から加熱処理までの時間経過に対して安定したパターン寸法の維持が可能な、実用的なクォーターミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られる。

1

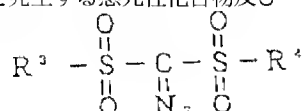
2

## 【特許請求の範囲】

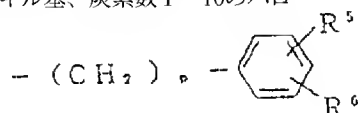
【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂と、下記一般式



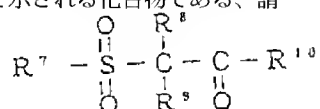
〔式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基又はアラルキル基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子、水酸基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～10のアルキル基又はOCH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>（但し、R<sup>1</sup>は前記と同じ。）を表す。〕で示される化合物と、露光により酸を発生する感光性化合物及び



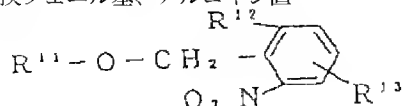
〔式中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は夫々独立して炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～10のハロ



〔式中、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は夫々独立して水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基（直鎖状、分枝状いずれにても可。）、又は炭素数1～5のハロアルキル基（直鎖状、分枝状いずれにても可。）を表し、pは0又は1以上の整数を表す。〕で示される化合物である、請



〔式中、R<sup>7</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、トリフルオロメチル基、フェニル基又はトリル基を表し、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は夫々独立して水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基（直鎖状、分枝状いずれにても可。）を表し、R<sup>10</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置



〔式中、R<sup>11</sup>はトリクロルアセチル基、p-トルエンスルホニル基、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表し、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表す。〕で示される化

【1】

【化1】

【1】

これらを溶解可能な溶剤を含んで成ることを特徴とするネガ型レジスト材料。

【請求項2】 露光により酸を発生する感光性化合物が下記一般式【II】

【化2】

【11】

アルキル基又は一般式【III】

【化3】

【111】

求項1に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項3】 露光により酸を発生する感光性化合物が下記一般式【IV】

【化4】

【14】

換フェニル基又はアルキルチオ置換フェニル基を表

す。〕で示される化合物である、請求項1に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項4】 露光により酸を発生する感光性化合物が下記一般式【V】

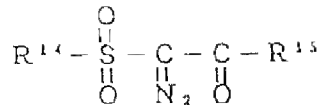
【化5】

【V】

合物である、請求項1に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項5】 露光により酸を発生する感光性化合物が下記一般式【VI】

【化6】



[VI]

〔式中、R<sup>14</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表し、R<sup>15</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又はアラルキル基を表す。〕で示される化合物である、請求項1に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項6】 アルカリ可溶性樹脂1重量に対し、一般式〔I〕示される化合物を0.01～0.5重量、露光により酸を発生する感光性化合物を0.01～0.3重量、及びこれらを溶解可能な溶剤を1～20重量含んで成る、請求項1に記載のネガ型レジスト材料。

【請求項7】 (i)請求項1～5の何れかに記載のネガ型レジスト材料を基板上に塗布した後、溶剤を蒸発して成膜する工程と、(ii)マスクを介して露光する工程と、(iii)加熱処理する工程と、(iv)アルカリ水溶液で現像する工程と、から成るネガ型のパターン形成方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は半導体素子等の製造に於いて用いられるリソグラフィに関する。詳しくは露光エネルギー源として300nm以下の遠紫外光、例えば248.4nmのKrFエキシマレーザ光、電子線又はX線等を用いてネガ型のパターンを形成する際のレジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられる露光装置の光源は益々、短波長化し、今ではKrFエキシマレーザ(248.4nm)光が検討されるまでになっている。しかしながらこの波長に適したネガ型のレジスト材料は未だ満足出来るものが見出されていない。

【0003】例えば、アルカリ可溶性樹脂とビスアジド化合物より成る従来のレジスト材料をKrFエキシマレーザ光や遠紫外光露光した場合は感度が低く、高感度レジスト材料が要求される遠紫外光、KrFエキシマレーザ光、電子線用途には使用出来ない。又、近年、露光エネルギー量を低減させる方法(高感度化)として露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のレジスト材料が提案され〔H.Ito等、Polym.Eng.Sci., 23巻, 1012頁(1983年)〕、これに関して種々の報告がなされている。即ち、ポリビニルフェノールと酸存在下で架橋する性質を有するメラミン誘導体及び露光により酸を発生す

る感光性化合物(以下、酸発生剤と略記することもある。)から成るレジスト材料(例えば、特開平3-75652号公報、特開平4-136858号公報、特開平4-107560号公報、特開平2-120366号公報等)、ポリビニルフェノールと分子内にアジド基を有する酸発生剤から成るレジスト材料(特開平2-216153号公報等)、分子内にメトキシメチル基やメチロール基を有するポリビニルフェノールと酸発生剤から成るレジスト材料(例えば、特開平2-170165号公報、ドイツ公開特許4,025,959号等)等が報告されているがいずれもレジスト材料の光透過性不良に起因して図2の如き逆台形のパターン形状になったり、表層部分では露光により発生した酸が失活して架橋反応が不十分となり、その結果、図3の如く表層が丸みを帯びて良好なパターン形状が得られなかったり、材料によっては露光部から脱落した破片の付着が原因で未露光部に残渣(スカム)が発生する。又、露光から現像迄の時間経過につれてパターン寸法が著しく変化する等、実用化には幾多の問題を抱えている。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】このように化学増幅作用を利用したネガ型レジスト材料は従来のレジスト材料と比べて高感度化されたにもかかわらず、248.4nm付近の光透過性が不十分であるとか、露光により発生した酸が失活し易いとか、経時的にパターン寸法が変化する等の問題点を有し、実用化は難しい。従って、これ等の問題点を改善した実用的な高感度レジスト材料が渴望されている現状にある。

【0005】

【発明の目的】本発明は上記した如き状況に鑑みなされたもので、遠紫外光、KrFエキシマレーザ光等に対し高い透過性を有し、これ等光源による露光や電子線、X線照射に対して高い感度を有し、且つパターン寸法が経時変化せずに精度の高いパターンが得られるネガ型のレジスト材料及びこの材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

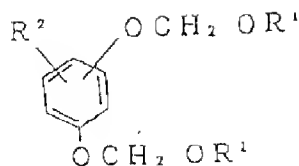
【発明の構成】上記目的を達成する為、本発明は下記の構成より成る。

『(1)アルカリ可溶性樹脂と、一般式〔I〕

【0007】

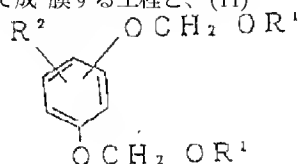
【化7】

5



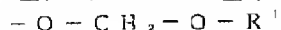
【0008】〔式中、 $R^1$ は炭素数1～10のアルキル基又はアラルキル基を表し、 $R^2$ は水素原子、水酸基、アルコキシ基、アルキル基又は $OCH_2OR^1$ （但し、 $R^1$ は前記と同じ。）を表す。〕で示される化合物と、露光により酸を発生する感光性化合物及びこれらを溶解可能な溶剤を含んで成ることを特徴とするネガ型レジスト材料。

【0009】(2)(i)上記ネガ型レジスト材料を基板上に塗布した後、溶剤を蒸発して成膜する工程と、(ii)



【0012】（式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記と同じ。）で示される化合物と露光により酸を発生する感光性化合物（酸発生剤）とを構成成分として有する化学増幅作用を利用したレジスト材料が該目的を達成し得る事を見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】一般式〔I〕に於いて、 $R^1$ で示される炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等（直鎖状、分枝状、環状の何れにても可）や1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げ



【0016】（ $R^1$ は前記と同じ。）で示される官能基、即ちアルコキシメトキシ基又はアラルキルオキシメトキシ基をフェノール性樹脂間の架橋を行う目的で2個以上有する点に最大の特徴を有する。

【0017】一般式〔I〕で示される化合物の具体例としては、例えば1,2-ビス（メトキシメトキシ）ベンゼン、1,2-ビス（エトキシメトキシ）ベンゼン、1,2-ビス（イソプロポキシメトキシ）ベンゼン、1,2-ビス（tert-ブトキシメトキシ）ベンゼン、1,3-ビス（メトキシメトキシ）ベンゼン、1,3-ビス（イソプロポキシメトキシ）ベンゼン、1,3-ビス（tert-ブトキシメトキシ）ベンゼン、1,3-ビス（sec-ブトキシメトキシ）ベンゼン、1,3-ビス（シクロヘキシルオキシメトキシ）ベンゼン、1,4-ビス（メトキシメトキシ）ベンゼン、1,4-ビス（エトキシメ

6

〔I〕

マスクを介して露光する工程と、(iii)加熱処理する工程と、(iv)アルカリ水溶液で現像する工程と、から成るネガ型のパターン形成方法。』

【0010】即ち、本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性樹脂と、下記一般式〔I〕

【0011】

〔化8〕

〔I〕

られる。また、 $R^2$ で示される炭素数1～5のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基等（直鎖状、分枝状の何れにても可）が挙げられ、炭素数1～10のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等（直鎖状、分枝状、環状の何れにても可）や1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0014】本発明に係る一般式〔I〕で示される化合物は、酸存在下で加熱によりフェノール性樹脂と容易に縮合反応し得る一般式〔vII〕

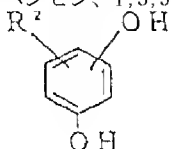
【0015】

〔化9〕

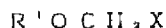
〔vII〕

トキシ）ベンゼン、1,4-ビス（イソプロポキシメトキシ）ベンゼン、1,4-ビス（sec-ブトキシメトキシ）ベンゼン、1,4-ビス（シクロヘキシルオキシメトキシ）ベンゼン、1,4-ビス（ベンジルオキシメトキシ）ベンゼン、3,5-ビス（メトキシメトキシ）トルエン、3,5-ビス（イソプロポキシメトキシ）トルエン、3,5-ビス（tert-ブトキシメトキシ）トルエン、2,4-ビス（メトキシメトキシ）-1-ヘキシルベンゼン、2,4-ビス（エトキシメトキシ）-1-ヘキシルベンゼン、2,4-ビス（2-フェネチルオキシメトキシ）-1-ヘキシルベンゼン、1,2,3-トリス（メトキシメトキシ）ベンゼン、1,2,3-トリス（イソプロポキシメトキシ）ベンゼン、1,2,3-トリス（イソブトキシメトキシ）ベンゼン、1,2,3-トリス（sec-ブトキシメトキシ）ベンゼン、1,2,3-トリス（tert-ブトキシメトキシ）ベンゼン、1,2,3-トリス（シクロヘキシルオキ

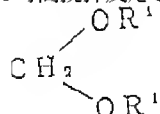
シメトキシ) ベンゼン、1,2-ビス (メトキシメトキシ)  
 -3-ヒドロキシベンゼン、1,2,4-トリス (メトキシメト  
 キシ) ベンゼン、1,2,4-トリス (イソプロポキシメトキ  
 シ) ベンゼン、1,2,4-トリス (イソブトキシメトキシ)  
 ベンゼン、1,2,4-トリス (sec-ブトキシメトキシ) ベン  
 ゼン、1,2,4-トリス (tert-ブトキシメトキシ) ベンゼ  
 ン、1,2,4-トリス (シクロヘキシルオキシメトキシ) ベ  
 ンゼン、1,3,5-トリス (メトキシメトキシ) ベンゼン、  
 1,3,5-トリス (エトキシメトキシ) ベンゼン、1,3,5-  
 トリス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン、1,3,5-ト  
 リス (イソブトキシメトキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス  
 (sec-ブトキシメトキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (te



【0020】（式中、 $R^2$ は前記と同じ。）で示されるフェノール性化合物1モルとこれに対し2～20倍モルの下記一般式〔Ⅹ〕



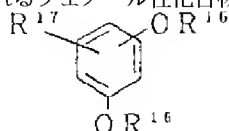
【0022】(式中、XはCl、Br又はIを表し、R<sup>1</sup>は前記と同じ。)で示されるハロゲン化合物とを、例えばCH<sub>3</sub>ONa、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa、NaH、NaOH、KOH、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン等の塩基存在下、例えば塩化メチレン、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、エチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶剤中で0~100℃、1~24時間攪拌反応させた後、



【0025】(式中、R<sup>1</sup>は前記と同じ。)で示されるアセタール化合物とを、例えば触媒量のp-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、硫酸、リン酸、塩酸、臭化水素酸、三フッ化ホウ素・エーテラート等の酸触媒存在下、例えば塩化メチレン、エチルエーテル、アセトン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶剤中で0～100℃、1～24時間攪拌反応させた後、常法に従って後処理を行えば本発明に係る一般式〔I〕で示される化合物が得られる。

【0026】 (c) 法

上記一般式〔VIII〕で示されるフェノール性化合物1モ



rt-ブトキシメトキシ) ベンゼン、1,3,5-トリス (シクロヘキシルオキシメトキシ) ベンゼン、1,3-ビス (イソブトキシメトキシ) -5-ヒドロキシベンゼン等が挙げられるが勿論これ等に限定されるものではない。

【0018】一般式〔I〕で示される化合物は例えば下記（a）、（b）又は（c）の方法により容易に得られる。

(a) 法

下記一般式 [v III]

【0019】

【化 10】



【0 0 2 1】

【化 1 1】



常法に従って後処理を行えば本発明に係る一般式〔I〕  
で示される化合物が得られる。

【0023】 (b) 法

上記一般式〔v III〕で示されるフェノール性化合物 1  
モルとこれに対し 2~20 倍モルの下記一般式〔x〕

【0 0 2 4】

【化 1 2】



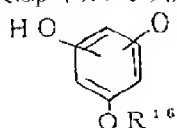
ルとこれに対して2～10倍モルの塩化アセチル、無水酢酸又は塩化 p-トルエンスルホンとを、例えばトリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、 $\text{CH}_3\text{ONa}$ 、 $\text{NaH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 等の塩基存在下、又は塩基不存在下に、例えば塩化メチレン、ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等の溶剤中、又は無溶剤で0～100℃、1～24時間攪拌反応させ、常法に従って後処理する事により下記一般式〔X I〕

【0027】

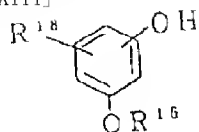
【化 1 3】



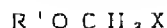
【0028】〔式中、 $R^{16}$  はアセチル基又はp-トルエンスルホニル基を表し、 $R^{17}$  は水素原子、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～10のアルキル基又は $R^{16}O-$ （但し、 $R^{16}$  はアセチル基又はp-トルエンスルホニル基



【0030】（式中、 $R^{16}$  は前記と同じ。）で示される化合物、又は下記一般式〔XIII〕

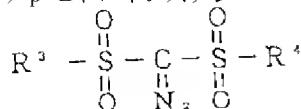


【0032】（式中、 $R^{16}$  は前記と同じであり、 $R^{18}$  は水素原子、水酸基、炭素数1～5のアルコキシ基又は炭素数1～10のアルキル基を表す。）で示される化合物、又はこれ等の混合物が得られる。次いで上記一般式〔XI〕、〔XII〕、〔XIII〕で示される化合物、又はこ



【0034】（式中、XはCl、Br又はIを表し、 $R^1$ は前記と同じ。）で示されるハロゲン化合物とを、例えば $CH_3ONa$ 、 $NaH$ 、 $NaOH$ 、 $KOH$ 、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン等の塩基存在下、例えば塩化メチレン、トルエン、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド、エチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等の溶剤中で0～100℃、1～24時間攪拌反応させた後、常法に従って後処理を行えば本発明に係る一般式〔I〕で示される化合物が得られる。

【0035】本発明に係るアルカリ可溶性樹脂としてはフェノール性水酸基を有し、アルカリ水溶液に溶解するものであれば何れにても良く、具体的にはノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリイソプロペニルフェノール、ポリ（p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン）、ポリ（p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン）、ポリ（p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレ



【0038】〔式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は夫々独立して炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～10のハロアルキル基又は一般式〔III〕

を表す。）を表す。〕で示される化合物、又は下記一般式〔XII〕

【0029】

〔化14〕

〔XII〕

【0031】

〔化15〕

〔XIII〕

れ等の混合物1モルとこれに対し1～20倍モルの下記一般式〔IX〕

【0033】

〔化16〕

〔IX〕

ン）、ポリ（p-ビニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル/p-ヒドロキシスチレン）、ポリ（p-ビニルフェノキシ酢酸/p-ヒドロキシスチレン）、ポリ（p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン）、ポリ（p-トリメチルシリルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン）、（p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン）等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。

【0036】本発明で用いられる露光により酸を発生する感光性化合物（酸発生剤）としては、文字通り露光により酸を発生する感光性化合物でパターン形状に悪影響を及ぼさないものであれば何れにても良いが、本発明に於いて特に好ましい酸発生剤としては、例えば下記一般式〔II〕、一般式〔IV〕、一般式〔v〕又は一般式〔vI〕で表される化合物が挙げられる。

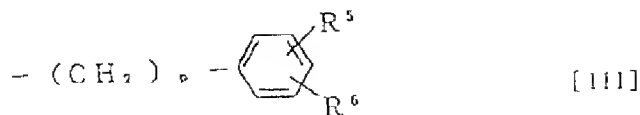
【0037】

〔化17〕

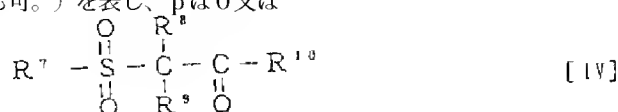
〔II〕

【0039】

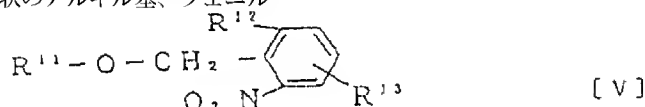
〔化18〕



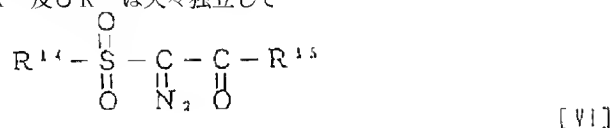
【0040】〔式中、 $R^5$ 及び $R^6$ は夫々独立して水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基（直鎖状、分枝状何れにても可。）、又は炭素数1～5のハロアルキル基（直鎖状、分枝状何れにても可。）を表し、 $p$ は0又は



【0042】〔式中、 $R^7$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、トリフルオロメチル基、フェニル基又はトリル基を表し、 $R^8$ 及び $R^9$ は夫々独立して水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基（直鎖状、分枝状何れにても可。）を表し、 $R^{10}$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル



【0044】〔式中、 $R^{11}$ はトリクロルアセチル基、 $p$ -トルエンスルホニル基、 $p$ -トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表し、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は夫々独立して



【0046】〔式中、 $R^{14}$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表し、 $R^{15}$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、又はアラルキル基を表す。〕

【0047】本発明に於いて好ましい酸発生剤の具体例としては、例えばビス（ $p$ -トルエンスルホニル）ジアゾメタン、1- $p$ -トルエンスルホニル-1-メタンスルホニルジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ $tert$ -ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- $tert$ -ブチルスルホニルジアゾメタン、1- $p$ -トルエンスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、2-メチル-2- $p$ -トルエンスルホニルプロピオフェノン、2-メタンスルホニル-2-メチル-（4-メチルチオ）プロピオフェノン、2,4-ジメチル-2-（ $p$ -トルエンスルホニル）ペンタン-3-オン、2-（シクロヘキシルカルボニル）-2-（ $p$ -トルエンスルホニル）プロパン、 $p$ -トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、トリクロル酢酸2,6-ジニトロベンジル、 $p$ -ト

自然数を表す。）を表す。〕

【0041】

【化19】

基、ハロゲン置換フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基又はアルキルチオ置換フェニル基を表す。〕

【0043】

【化20】

水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表す。〕

【0045】

【化21】

リフルオロメチルベンゼンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル、1- $tert$ -ブチルスルホニル-1-アセチルジアゾメタン、1- $tert$ -ブチルスルホニル-1-プロパノイルジアゾメタン、1- $tert$ -ブチルスルホニル-1-（2-メチル）プロパノイルジアゾメタン、1- $tert$ -ブチルスルホニル-1-（2,2-ジメチル）プロパノイルジアゾメタン、1- $tert$ -ブチルスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-エチルスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-エチルスルホニル-1-（3-フェニル）プロパノイルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（2,2-ジメチル）プロパノイルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（2-メチル）プロパノイルジアゾメタン、1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ベンジルスルホニル-1-（2-メチル）プロパノイルジアゾメタン、1-ベンジルスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-フェニルスルホニル-1-（2-メチル）プロパノイルジアゾメタン、1-（ $p$ -トルエンスルホニル）-1-（2,2-ジメチル）プロパノイルジアゾメタ

係る樹脂成分 1 重量に対して一般式〔I〕で示される化合物は 0.01~0.5 重量、より好ましくは 0.05~0.3 重量付近が挙げられる。更に、本発明のレジスト材料中の溶剤の量としては、本発明に係る樹脂成分と一般式〔I〕で示される化合物と酸発生剤とを溶解した結果、得られるネガ型レジスト材料を基板上に塗布する際に支障をきたさない量であれば特に限定されることなく挙げられるが、通常本発明に係る樹脂成分 1 重量に対して 1~20 重量、好ましくは 1.5~6 重量付近が挙げられる。

【００５２】本発明に係るパターン形成方法に於いて用いられる現像液としては、レジスト材料に使用する本発明に係る樹脂成分のアルカリ溶液に対する溶解性に応じて、露光部は殆ど溶解させず、未露光部は溶解させるような適当な濃度のアルカリ溶液を選択すれば良く、通常 0.01～20% の範囲から選択される。又、使用されるアルカリ溶液としては、例えば TMAH、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えば NaOH、KOH 等の無機アルカリ類を含む溶液が挙げられる。又、これ等現像液には表面活性の向上を目的として各種の界面活性剤やアルコール類が含有されても良い。

【００５３】本発明のレジスト材料に於て用いられるアルカリ可溶性樹脂及び一般式〔Ⅰ〕で示される化合物は、共通して248.4nm付近の光透過性が高い。又、本発明に係る一般式〔Ⅰ〕で示される化合物は上記した如く一般式〔Ⅱ〕で示される官能基を２個以上有すること起因して、酸の存在下、加熱により容易にフェノール性樹脂と架橋反応してこれをアルカリ難溶性にする性質を有している。更に、酸発生剤として上記一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅳ〕、〔Ⅴ〕又は〔Ⅵ〕で示される化合物を用いた場合には露光により発生した酸が従来のこの種のレジスト材料に使用されている酸に比して、酸の強さ及びその移動度が比較的少ない。本発明のレジスト材料を用いてパターン形成を行った場合には、これらのことが相俟って、良好な微細パターン形状が得られる。又、露光後の時間経過に対しても安定したパターン寸法が維持される。更に、本発明に係るアルカリ可溶性樹脂はフェノール性水酸基を有している事に起因してドライエッチ耐性を有し、且つ基板との密着性にも優れており、しかも、本発明のレジスト材料は樹脂同士が架橋する為、耐熱性が極めて優れている。

【0054】一般式〔II〕、一般式〔Iv〕、一般式〔v〕及び一般式〔VI〕で示される酸発生剤を含んで成る本発明のレジスト材料はK<sub>r</sub>Fエキシマレーザ光はもとより、電子線やX線照射でも酸が発生し、化学増幅作用する事が確認されている。従って、本発明のレジスト材料は化学増幅方法を利用して低露光量の遠紫外光、K<sub>r</sub>Fエキシマレーザ光（248.4nm）や電子線或いはX線照射法によりパターン形成可能なレジスト材料である。

【0 0 5 5】

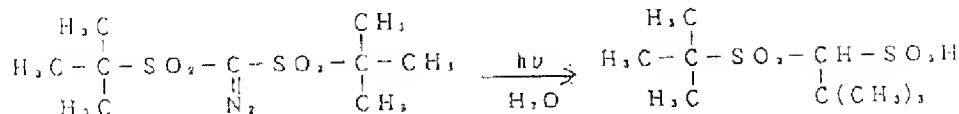


【作用】本発明の作用について説明すると、先ず、KrFエキシマレーザ光、遠紫外光等で露光された部位は下記式1、式2、式3又は式4で示される光反応に従って

酸が発生する。

【0056】

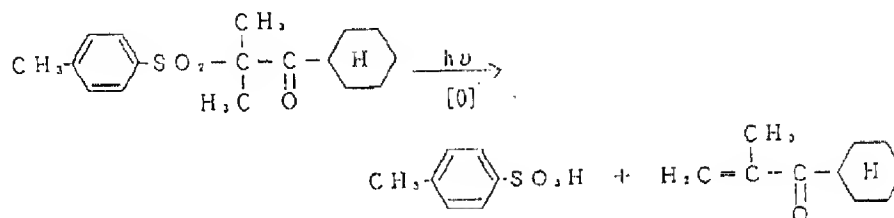
【式1】



【0 0 5 7】

[式 2]

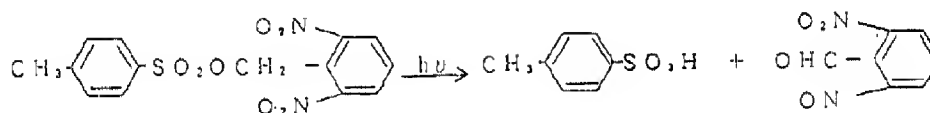
10 【式2】



【0058】

[式 3]

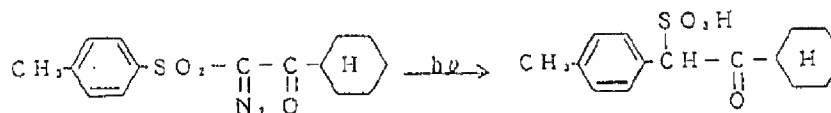
20 【式3】



【0059】

[式 4]

【式 4】



【００６０】露光工程に続いて加熱処理すると本発明に係る化合物の特定の官能基（一般式〔VII〕）が酸の作用により近接のフェノール性樹脂と架橋反応してこれを更に高分子化し、アルカリ難溶性となって、現像の際、現像液に溶出しにくくなる。

【００６１】特に一般式〔Ⅶ〕で示される本発明に係る化合物の特定の官能基のＲ<sup>１</sup>が分枝状又は環状のアルキル基の場合、フェノール性樹脂と架橋反応が極めて容易となり、特に好ましい。

【0062】他方、未露光部は酸が発生しない為、加熱処理しても化学変化が起こらず、強いアルカリ可溶性の性質を維持する。この様に本発明のレジスト材料を用いてパターン形成を行った場合には露光部と未露光部の間でアルカリ現像液に対して大きな溶解速度差を生じる。更にレジスト材料の248.4nm付近の光透過性が良好な為、レジスト膜の下部まで化学増幅作用が円滑に進み、その結果、良好なコントラストを有したネガ型のパ

ターンが形成される。

【００６３】以下に実施例及び製造例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何等制約を受けるものではない。

【0064】

### 【实施例】

40 製造例 1. sec-ブトキシメチルクロライドの合成  
75%パラホルムアルデヒド95.1g (2.38モル)と2-ブタ  
ノール 185.3g (2.50モル)の混合溶液に塩化水素を導  
入して飽和させ、室温で1時間攪拌した後、静置、分液  
して下層の油状物を分取し、無水塩化カルシウムで乾燥  
した。乾燥剤を濾別し、濾液を減圧蒸留しbp. 62~67℃  
/120mmHg 留分のsec-ブトキシメチルクロライド 200.4  
gを無色油状物として得た。

$$^1\text{H NMR } \delta_{\text{ppm}} (\text{重クロロホルム}) : 0.89\sim 0.95 (3\text{H, t, } \underline{\text{CH}_3}\text{CH}_2), 1.18\sim 1.21 (3\text{H, d, } \underline{\text{CH}_3}\text{CH}), 1.50\sim 1.60 (2\text{H, m, } \text{CH}_3\text{CH}_2), 3.70\sim 3.90 (1\text{H, m, } \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3),$$

5.55(2H, s,  $\text{OCH}_2\text{Cl}$ )。

【0065】製造例2. イソプロポキシメチルクロライドの合成

製造例1の2-ブタノールに代えてイソプロパノール 150.2g (2.50モル)を用い、製造例1と同様にして反応及び後処理を行い、濾液を減圧蒸留してbp.36~39°C/80mmHg 留分のイソプロポキシメチルクロライド 190gを無色油状物として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (重クロロホルム) : 1.16~1.24(6H, d,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 4.01~4.10(1H, m,  $\text{CH}$ ), 5.55(2H, s,  $\text{CH}_2$ )。

【0066】製造例3. シクロヘキシルオキシメチルクロライドの合成

製造例1の2-ブタノールに代えてシクロヘキサノール 250.4g (2.50モル)を用い、製造例1と同様にして反応及び後処理を行い、濾液を減圧蒸留してbp.78~81°C/16mmHg 留分のシクロヘキシルオキシメチルクロライド 241.5gを無色油状物として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (重クロロホルム) : 1.26~1.93(10H, m, シクロヘキサン環  $\text{CH}_2 \times 5$ ), 3.70~3.78(1H, m, シクロヘキサン環  $\text{CH}$ ), 5.58(2H, s,  $\text{CH}_2$ )。

【0067】製造例4. 1,3,5-トリス(メトキシメトキシ)ベンゼンの合成

窒素気流下、水素化ナトリウム(60%含有) 21.2g (0.53モル)をN,N-ジメチルホルムアミド130mlに懸濁し、これに氷水冷却しながら25°C以下でフロログルシン25.3g (0.16モル)のN,N-ジメチルホルムアミド(150ml)溶液を滴下し、室温で2時間撹拌した。次いで氷水冷却しながらクロルメチルメチルエーテル51.7g (0.51モル)を25°C以下で滴下し室温で3時間撹拌反応させた。室温で一夜放置した後、反応液を氷水750ml中に注入し、酢酸エチル(200ml $\times$ 4)で抽出し、酢酸エチル層を分取、5%NaOH水溶液洗浄(250ml $\times$ 4)、水洗(250ml $\times$ 4)した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾去し、減圧濃縮して得た黄色油状物19gをカラムクロマトグラフィ分離[充填剤:ワコーゲルC

-200(和光純薬工業(株)製:商品名)、溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=10/1 $\rightarrow$ 5/1 $\rightarrow$ 3/1(V/V)]して1,3,5-トリス(メトキシメトキシ)ベンゼン11.5gを無色油状物として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (重クロロホルム) : 3.46(9H, s,  $\text{CH}_3 \times 3$ ), 5.12(6H, s,  $\text{CH}_2 \times 3$ ), 6.42(3H, s, 芳香環水素)。  
IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  (neat) : 2960, 2905, 2845, 1605。

UV(MeOH) :  $\lambda_{\text{max}}$  = 268nm( $\epsilon$  539),  $\lambda$  = 248nm( $\epsilon$  182)。

元素分析値( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ )

理論値:C%, 55.81; H%, 7.02

実測値:C%, 55.85; H%, 7.09

【0068】製造例5. 1,3-ビス(メトキシメトキシ)ベンゼンの合成

窒素気流下、水素化ナトリウム(60%含有) 8.8g (0.22モル)をN,N-ジメチルホルムアミド60mlに懸濁させ、これに氷水冷却しながら25°C以下でレゾルシノール11.0g (0.10モル)のN,N-ジメチルホルムアミド(95ml)溶液を滴下し、室温で1.5時間撹拌した。次いで氷水冷却しながらクロルメチルメチルエーテル17.1g (0.21モル)を25°C以下で滴下し室温で4.5時間撹拌反応させた。室温で一夜放置後、製造例4と同様に処理して得た粗油状物12.4gを減圧蒸留し bp.112~116°C/5mmHg 留分の1,3-ビス(メトキシメトキシ)ベンゼン 8.0gを微黄色油状物として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (重クロロホルム) : 3.52(6H, s,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 5.21(4H, s,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 6.76~7.20(4H, m, 芳香環水素)。

【0069】製造例6~8. 1,3-ビス(アルコキシメトキシ)ベンゼンの合成

上記製造例1~3で得られた各アルコキシメチルクロライドを用いて製造例5と同様にして反応及び後処理を行い、相当する1,3-ビス(アルコキシメトキシ)ベンゼンを得た。結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

表 1

製造例	アルコキシ基	外 観	<sup>1</sup> HNMR δ ppm (重加味法)
6	イソプロポキシ基	黄色油状物	1.19~1.21(12H, d, CH <sub>3</sub> × 4), 3.98~4.03(2H, m, CH × 2), 5.23(4H, s, CH <sub>2</sub> × 2), 6.67~7.20(4H, m, 芳香環水素)
7	sec-ブトキシ基	黄色油状物	0.83~0.91(6H, t, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> × 2), 1.13~1.17(6H, d, CH <sub>3</sub> CH × 2), 1.43~1.59(4H, m, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> × 2), 3.72~3.79(2H, m, CH × 2), 5.23(4H, s, CH <sub>2</sub> × 2), 6.65~7.18(4H, m, 芳香環水素)
8	シクロヘキシルオキシ基	黄色油状物	1.17~1.91(20H, m, シクロヘキシル環 CH <sub>2</sub> × 10), 3.63~3.71(2H, m, シクロヘキシル環 CH × 2), 5.25(4H, s, CH <sub>2</sub> × 2), 6.67~7.19(4H, m, 芳香環水素)

【0071】製造例9. 1,4-ビス(メトキシメトキシ)ベンゼンの合成

製造例5のレゾルシノールに代えてハイドロキノン 8.0 g (73ミリモル)を用い、製造例5と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗油状物14 gをカラムクロマトグラフィ分離〔充填剤：ワコーゲル C-200；溶離液：n-ヘキサン／塩化メチレン=3／1 (v/v)〕して1,4-ビス(メトキシメトキシ)ベンゼン11.5 gを微黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm (重クロロホルム) : 3.45(6H, s, CH<sub>3</sub>

表 2

製造例	アルコキシ基	外 観	<sup>1</sup> HNMR δ ppm (重加味法)
10	イソプロポキシ基	黄色油状物	1.10~1.25(12H, d, CH <sub>3</sub> × 4), 4.40~4.45(2H, m, CH × 2), 5.20(4H, s, CH <sub>2</sub> × 2), 6.96(4H, s, 芳香環水素)
11	sec-ブトキシ基	黄色油状物	0.80~0.86(6H, t, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> × 2), 1.13~1.16(6H, d, CH <sub>3</sub> CH × 2), 1.35~1.60(4H, m, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> × 2), 3.60~3.80(2H, m, CH × 2), 5.18(4H, s, CH <sub>2</sub> × 2), 6.94(4H, s, 芳香環水素)
12	シクロヘキシルオキシ基	白色結晶 mp. 42.5~43.5℃	1.24~1.87(20H, m, シクロヘキシル環 CH <sub>2</sub> × 10), 3.66(2H, m, シクロヘキシル環 CH × 2), 5.20(4H, s, CH <sub>2</sub> × 2), 6.94(4H, s, 芳香環水素)

【0074】製造例13 1,3,5-トリス(イソプロポキシ)ベンゼンの合成

× 2), 5.10(4H, s, CH<sub>2</sub> × 2), 6.96(4H, s, 芳香環水素)。

【0072】製造例10~12. 1,4-ビス(アルコキシメトキシ)ベンゼンの合成

クロルメチルメチルエーテルに代えて上記製造例1~3で得られた各アルコキシメチルクロライドを用い、それ以外は製造例9と全く同様にして反応及び後処理を行い、相当する1,4-ビス(アルコキシメトキシ)ベンゼンを得た。結果を表2に示す。

【0073】

【表2】

(1) フロログルシン16.7g (103.2 ミリモル) をピリジン16.3g (206.4 ミリモル) に溶解し、これに無水酢酸21.1g (206.4 ミリモル) を20~30℃で滴下し、室温で5時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液を水 400ml中に注入し、酢酸エチル (100 ml) で3回抽出し、有機層を水洗 (100 ml×5)、次いで無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、減圧濃縮して残渣のアセチル体混合物10.6gを黄色油状物として得た。得られたアセチル体は<sup>1</sup>H NMR測定よりモノ体とジ体の混合物であることが確認された。

【0075】 (2) 窒素気流下、水素化ナトリウム (60%含有) 5.65g (0.14モル) をトルエン55mlに懸濁させ、これに35℃以下で上記(1)で得たアセチル体混合物10.6gのN,N-ジメチルホルムアミド (25ml) 溶液を滴下し、室温で2時間攪拌した。次いで製造例2で得たイソプロポキシメチルクロライド15.0g (0.14モル) を25℃以下で滴下し室温で3時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液を氷水 200ml中に注入し、塩化メチレン (250 ml×3) で抽出し、有機層を水洗 (200 ml×2) し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、減圧濃縮して残渣のエーテル混合物10.1gを褐色油状物として得た。得られたエーテル混合物は<sup>1</sup>H NMR測定から1-イソプロポキシメトキシ-3,5-ジアセチルベンゼンと1-アセチル-3,5-ジイソプロポキシメトキシベンゼンの混合物であることが確認された。

【0076】 (3) 上記(2)で得たエーテル混合物10.1g及び無水炭酸カリウム30gをメタノール 120mlに

表 3

製造例	アルコキシ基	外 観	<sup>1</sup> H NMR δ ppm (重加減)
14	sec-ブトキシ基	黄色油状物	0.83~0.88(9H, t, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ×3), 1.15~1.17(9H, d, CH <sub>3</sub> ×3), 1.43~1.56(6H, m, CH <sub>2</sub> ×3), 3.70~3.77(3H, m, CH ×3), 5.20(6H, s, CH <sub>2</sub> ×3), 6.40(3H, s, 芳香環水素)。
15	シクロヘキシルオキシ基	黄色油状物	1.17~1.90(30H, m, シクロヘキシル環CH <sub>2</sub> ×15), 3.63~3.69(3H, m, シクロヘキシル環 CH ×3), 5.22(6H, s, CH <sub>2</sub> ×3), 6.42(3H, s, 芳香環水素)。

【0080】 製造例16~17. 1,2,4-トリス (アルコキシメトキシ) ベンゼンの合成  
製造例13の(1)に於けるフロログルシンに代えて1,2,4-トリヒドロキシベンゼンを用いた以外は実施例13と全く同様にして反応および後処理を行い、1,2,4-トリス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼンを得た。結果を表4に示す。また、製造例13の(1)に於けるフロログルシンに代えて1,2,4-トリヒドロキシベンゼンを用

懸濁させ、室温で7時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液を水 100ml中に注入し、酢酸エチル (100 ml×3) 抽出し、有機層を水洗 (100 ml×2) した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、減圧濃縮して残渣油状物10.2gを得た。この油状物をカラムクロマトグラフィ分離 [充填剤: ワコーゲル C-200; 溶離液: n-ヘキサン/酢酸エチル=1/1 (v/v)] して3,5-ビス (イソプロポキシメトキシ) フェノール 4.5gを微黄色油状物として得た。

10 【0077】 (4) 上記(3)で得た3,5-ビス (イソプロポキシメトキシ) フェノール1.20g (4.4 ミリモル) と製造例2で得たイソプロポキシメチルクロライド 3.6g (33ミリモル) とを用いて製造例4と同様にして反応及び後処理を行い、1,3,5-トリス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン1.16gを微黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (重クロロホルム) : 1.15~1.20(18H, d, CH<sub>3</sub> ×6), 3.94~4.03(3H, m, CH ×3), 5.28(6H, s, CH<sub>2</sub> ×3), 6.41(3H, s, 芳香環水素)。

20 【0078】 製造例14~15. 1,3,5-トリス (アルコキシメトキシ) ベンゼンの合成

上記製造例1及び3で得られた各アルコキシメチルクロライドを用いて製造例13と同様にして反応及び後処理を行い、相当する1,3,5-トリス (アルコキシメトキシ) ベンゼンを得た。結果を表3に示す。

【0079】

【表3】

い、製造例13の(2)及び(4)に於けるイソプロポキシメチルクロライドの代りにクロルメチルメチルエーテルを用いた以外は実施例13と全く同様にして反応及び後処理を行い、1,2,4-トリス (メトキシメトキシ) ベンゼンを得た。結果を表4に併せて示す。

【0081】

【表4】

表 4

製造例	アルコキシ メトキシ基	外 観	<sup>1</sup> HNMR δ p p m (重クロホルム)
16	イソプロポキシ メトキシ基	黄色油状物	1.18~1.21 (18H, d, CH <sub>3</sub> ×6), 3.98~4.09 (3H, m, CH ×3), 5.18 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 5.21 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 5.27 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 6.60~7.09 (3H, m, 芳香環水素).
17	メトキシ メトキシ基	黄色油状物	3.48 (3H, s, OCH <sub>3</sub> ), 3.51 (6H, s, OCH <sub>3</sub> ×2), 5.10 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 5.15 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 5.21 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 6.63~7.07 (3H, m, 芳香環水素).

【0082】製造例18. 1,2,3-トリス(イソプロポキシメトキシ)ベンゼンの合成

製造例13の(1)に於けるフロログルシンに代えてピロガロールを用いた以外は製造例13と全く同様にして反応及び後処理を行い、1,2,3-トリス(イソプロポキシメトキシ)ベンゼンを黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>HNMR δ p p m (重クロホルム): 1.18~1.21 (18H, d, CH<sub>3</sub> ×6), 3.99~4.08 (2H, m, CH ×2), 4.19~4.23 (1H, m, CH), 5.18 (2H, s, CH<sub>2</sub>), 5.31 (4H, s, CH<sub>2</sub> ×2), 6.84~6.97 (3H, m, 芳香環水素).

【0083】製造例19. ポリビニルフェノールの合成

(1) p-tert-ブトキシスチレン17.6gに触媒量の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを添加してトルエン溶剤中、窒素気流下、80℃で6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン)15.5gを白色粉末晶として得た。重量平均分子量約10000(GPC測定:ポリスチレン標準)。

【0084】(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン)15.0gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸10mlを加えて攪拌下、4時間還流反応させた。冷却後、反応液を水中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリビニルフェノール9.7gを白色粉末晶として得た。

【0085】製造例20. ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)の合成 上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシスチレン)15.0gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸10mlを加えて80~85℃で3時間攪拌反応させた。冷却後、反応液を水中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)9.8gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比

は<sup>1</sup>HNMR測定により約1:9であった。重量平均分子量約9500(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0086】製造例21 2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパノンの合成

(1)金属マグネシウム(削り状)23.9g(0.98原子)をエチルエーテルに懸濁させ、これに攪拌還流下ブロムシクロヘキサン160g(0.98モル)を滴下し、次いで攪拌下、1時間還流反応させた。冷却後、得られたグリニャール試薬をイソ酪酸クロライド95g(0.89モル)のエチルエーテル溶液に-5~0℃で滴下し、同温度で3時間攪拌反応させた後、室温で一夜放置した。反応液を水中に注入し、分離したエーテル層を分取し、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾去後、溶剤を減圧下留去し、残渣を減圧蒸留してbp. 95~100℃/20mmHg留分の1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン50gを微黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>HNMR δ p p m (重クロホルム): 1.06 (6H, d, CH<sub>3</sub> ×2), 1.12~1.87 (10H, m, シクロヘキサン環CH<sub>2</sub> ×5), 2.51 (1H, m, シクロヘキサン環CH), 2.76 (1H, m, CH)。

IR ν cm<sup>-1</sup> (neat): 1710(C=O)。

【0087】(2)上記(1)で得た1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン47.6g(0.31モル)に塩化スルフルル42g(0.31モル)を25~35℃で滴下した後、50℃で3.5時間攪拌反応させた。反応液を濃縮後、減圧蒸留してbp. 99~105℃/18mmHg留分の2-クロルー1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン30.1gを黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>HNMR δ p p m (重クロホルム): 1.18~1.87 (16H, m, CH<sub>3</sub> ×2 及びシクロヘキサン環CH<sub>2</sub> ×5), 3.13 (1H, m, シクロヘキサン環CH)。

【0088】(3)上記(2)で得た2-クロルー1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン30.0g(0.16モル)のジメチルスルホキシド溶液にp-トルエンスルフィ

ン酸ナトリウム30.0 g (0.17モル)を加え、60℃で20時間攪拌反応させた。反応液を冷水中に注入し、0～5℃で1時間攪拌後、析出晶を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶18 gをn-ヘキサン-ベンゼン混液より再結晶して2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン13.5 gを白色針状晶として得た。mp. 123～123.5℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (重クロロホルム) : 1.19～1.91 (16H, m,  $\text{CH}_2 \times 4$ 及びシクロヘキサン環 $\text{CH}_2 \times 5$ )、2.45 (3H, s,  $\text{CH}_3$ -Ph)、3.25 (1H, m, シクロヘキサン環 $\text{CH}$ )、7.33 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)。

IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  (KBr) : 1705 (C=O), 1310。

【0089】製造例22. ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンの合成

(1) アジ化ナトリウム22.5 g (0.35モル)を少量の水に溶解させた後、90%含水エタノール130mlで希釈した。次いで10～25℃でp-トルエンスルホニルクロライド60 g (0.32モル)のエタノール溶液を滴下し、室温下2.5時間攪拌反応させた。次いで反応液を減圧濃縮し、残渣油状物を数回水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾去し、p-トルエンスルホニルアジド50.7 gを無色粘稠油状物として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (重クロロホルム) : 2.43 (3H, s,  $\text{CH}_3$ )、7.24 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.67 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  (neat) : 2120 ( $\text{CN}_2$ )。

【0090】(2) シクロヘキサントール20.2 g (0.17モル)に水酸化カリウム12.0 g (0.21モル)のエタノール溶液を室温下滴下し、30±5℃で6時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液にエタノール55mlを注入、希釈し、タングステン酸ナトリウム0.4 gを添加した後、30%過酸化水素水50 g (0.44モル)を45～50℃で滴下、更に同温度で4時間攪拌反応させた。反応後、水200mlを注入し、室温で一夜放置した後、析出晶を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶22 gをエタノールより再結晶してビス(シクロヘキシルスルホニル)メタン15.5 gを白色針状晶として得た。mp. 137～139℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (重クロロホルム) : 1.13～2.24 (20H, m, シクロヘキサン環 $\text{CH}_2 \times 10$ )、3.52～3.66 (2H, m, シクロヘキサン環  $\text{CH} \times 2$ )、4.39 (2H, s,  $\text{C} \text{H}_2$ )。

IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  (KBr) : 1320, 1305。

【0091】(3) 水酸化ナトリウム1.7 gを60%含水エタノール70mlに溶解させ、これに上記(2)で得たビス(シクロヘキシルスルホニル)メタン12.1 g (0.04モル)を添加した。次いで上記(1)で得たp-トルエンスルホニルアジド8.2 g (0.04モル)のエタノール溶液を5～10℃で滴下し、次いで室温で7時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、析出晶を濾取し、エタノール洗浄、乾燥して得た粗結晶11 gをアセトニトリルより再結晶してビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

8.0 gを微黄色プリズム晶として得た。mp. 130～131℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (重クロロホルム) : 1.13～2.25 (20H, m, シクロヘキサン環 $\text{CH}_2 \times 10$ )、3.36～3.52 (2H, m, シクロヘキサン環 $\text{CH} \times 2$ )。

IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  (KBr) : 2130 ( $\text{CN}_2$ ), 1340, 1320。

【0092】製造例23. p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジルの合成

(1) 2,6-ジニトロベンズアルデヒド19.6 g (0.1モル)をメタノール200ml中に懸濁させ15～25℃で水素化ホウ素ナトリウム5.8 gを徐々に添加した後、室温で1時間攪拌反応させた。反応後、溶剤留去し、残渣に水100ml及びクロロホルム100mlを加え、1時間攪拌反応させた後、静置、分液しクロロホルム層を分取、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾去し、溶剤留去し、残渣の2,6-ジニトロベンジルアルコール15.0 gを黄色結晶として得た。mp. 92.5～93.5℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (重クロロホルム) : 2.77 (1H, t, J=7Hz, OH)、4.97 (2H, d, J=7Hz,  $\text{CH}_2$ )、7.66 (1H, t, J=8Hz, 芳香環 4-H)、8.08 (2H, t, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)。

【0093】(2) 上記(1)で得た2,6-ジニトロベンジルアルコール14.9 g (0.075モル)とp-トルエンスルホニルクロライド15.7 g (0.083モル)をアセトン150mlに溶解し、これにジシクロヘキシルアミン15 gのアセトン溶液を0～10℃で滴下し、次いで室温下4時間攪拌反応させた。反応後、析出晶を濾去し、濾液を濃縮して得た残渣29 gを四塩化炭素より再結晶してp-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジル19.8 gを淡黄色鱗片状晶として得た。mp. 98～99℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (重クロロホルム) : 2.45 (3H, s,  $\text{CH}_3$ )、5.57 (2H, s,  $\text{CH}_2$ )、7.34 (2H, d, J=8Hz, p-メチルベンゼン環 3-H, 5-H)、7.68 (1H, t, J=8Hz, ジニトロベンゼン環 4-H)、7.72 (2H, d, J=8Hz, p-メチルベンゼン環 2-H, 6-H)、7.72 (2H, d, J=8Hz, ジニトロベンゼン環 3-H, 5-H)。

IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  (KBr) : 1360, 1170。

【0094】製造例24. 2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノンの合成

イソブチロフェノンを出発原料として用い、製造例21の(2)及び(3)と同様にして反応及び後処理を行い、粗結晶をメタノールより再結晶して2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノンを白色針状晶として得た。mp. 64～64.5℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (重クロロホルム) : 1.70 (6H, s,  $\text{CH}_3 \times 2$ )、2.45 (3H, s,  $\text{CH}_3$ -Ph)、7.32 (2H, d, J=7Hz, p-メチルベンゼン環 3-H, 5-H)、7.44 (2H, t, J=7Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.54 (1H, t, J=7Hz, 芳香環 4-H)、7.67 (2H, d, J=7Hz, p-メチルベンゼン環 2-H, 6-H)、7.95 (2H, d, J=7Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  (KBr) : 1680 (C=O), 1303, 1290。

【0095】製造例25. 1-(p-トルエンスルホニル)-1-(2,2-ジメチル)プロパノイルジアゾメタンの合成

(1) 1-ブロモ-3,3-ジメチル-2-ブタノン33.3g (0.19モル)をジメチルスルホキシド330mlに溶解させ、これにp-トルエンスルフィン酸ナトリウム34.9g (0.20モル)を20~40℃で徐々に添加した後、60~70℃で18時間攪拌反応させた。室温で一夜放置した後、反応液を冷水2000ml中に注入し、析出物を濾取、水洗、乾燥して1-(p-トルエンスルホニル)-1-(2,2-ジメチル)プロパノイルメタン41.6gを白色結晶として得た。mp. 119~122℃。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (重クロロホルム): 1.12(9H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> C-), 2.45(3H, s, CH<sub>3</sub>-Ph), 4.31(2H, s, CH<sub>2</sub>), 7.36(2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H,5-H), 7.82(2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H,6-H)。

IR ν cm<sup>-1</sup> (KBr): 1720(C=O), 1600, 1320, 1290。

【0096】(2) 上記(1)で得た1-(p-トルエンスルホニル)-1-(2,2-ジメチル)プロパノイルメタン20g (0.08モル)を塩化メチレン160mlに溶解し、これにトリエチルアミン9.2g (0.09モル)を5~10℃で滴下

ポリビニルフェノール

1,3,5-トリス(メトキシメトキシ)ベンゼン [製造例4.の化合物] 0.7g

2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン

[製造例21.の酸発生剤] 0.2g

ジエチレングリコールジメチルエーテル 14.7g

【0098】図1を用いて上記レジスト材料を使用したパターン形成方法を説明する。半導体基板等1上に上記レジスト材料2を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレートでソフトバーク後、1.0μmの膜厚のレジスト材料膜を得た(図1a)。尚、前記基板上には絶縁膜、導電膜等が形成されている場合が多い。次に248.4nmのKrFエキシマレーザ光3をマスク4を介して選択的に露光した(図1b)。そして130℃、90秒間ホットプレートでバーク後、アルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間現像することに

ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)

[製造例20.の重合体] 4.5g

1,3,5-トリス(メトキシメトキシ)ベンゼン 0.7g

2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン

[製造例24.の酸発生剤] 0.2g

ジエチレングリコールジメチルエーテル 14.6g

【0101】調製したレジスト材料を用いて実施例1.と同様にしてパターン形成を行った。その結果、実施例1.と同様、露光量15mJ/cm<sup>2</sup>で0.40μmラインアンドスペースの解像性を有するネガ型パターンを形成出来た。又、露光から加熱処理まで4時間経過してもパター

し、更に15分間攪拌した。次いでこれに製造例22.の(1)で得たp-トルエンスルホニルアジド18.3g (0.09モル)を5~10℃で滴下し、室温で7時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、減圧濃縮し、残渣にエチルエーテル200ml及び酢酸エチル50mlを注入してこれを溶解し、5%水酸化カリウム水溶液200mlで1回、飽和食塩水100mlで1回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶剤留去して得た粗結晶24gをエタノールより再結晶して1-(p-トルエンスルホニル)-1-(2,2-ジメチル)プロパノイルジアゾメタン12.6gを黄色鱗片状晶として得た。mp. 120.5~121.5℃。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (重クロロホルム): 1.17(9H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> C-), 2.44(3H, s, CH<sub>3</sub>-Ph), 7.34(2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H,5-H), 7.93(2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H,6-H)。

IR ν cm<sup>-1</sup> (KBr): 2140(CN<sub>2</sub>), 1660(C=O), 1600, 1355, 1305。

【0097】実施例1. 下記の組成から成るレジスト材料を調製し、後述する如くしてパターン形成を行った。

[製造例19.の重合体] 4.4g

[製造例4.の化合物] 0.7g

[製造例21.の酸発生剤] 0.2g

14.7g

より、レジスト材料2の未露光部のみを溶解除去し、ネガ型パターン2aを得た(図1c)。

【0099】得られたネガ型パターンは0.35μmラインアンドスペースの解像性を有しており、この時の露光量は約10mJ/cm<sup>2</sup>であった。又、本レジスト材料を用いて露光から加熱処理(バーク)までの時間経過に対するパターン変化を測定したが4時間経過しても0.35μmラインアンドスペースが全く問題なく解像された。

【0100】実施例2. 下記の組成から成るレジスト材料を調製した。

[製造例20.の重合体] 4.5g

0.7g

[製造例24.の酸発生剤] 0.2g

14.6g

ン寸法に変化はなかった。

【0102】実施例3~22. 下記表5~表9の各組成から成るレジスト材料を夫々調製した。

【0103】

【表5】

表 5

実施例 3	ポリ (p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	4.5 g
	1,3,5-トリス (メトキシメトキシ) ベンゼン	0.7 g
	p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジル	
	[製造例 23. の酸発生剤]	0.3 g
	プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート	13.7 g
実施例 4	ポリビニルフェノール	4.5 g
	1,3,5-トリス (メトキシメトキシ) ベンゼン	0.5 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	
	[製造例 22. の酸発生剤]	0.3 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	14.7 g
実施例 5	ポリ (p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	4.5 g
	1,3,5-トリス (メトキシメトキシ) ベンゼン	0.5 g
	1- (p-トルエンスルホニル) -1- (2,2-ジメチル)	
	プロパノイルジアゾメタン [製造例 25. の酸発生剤]	0.3 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	14.7 g
実施例 6	ポリビニルフェノール	4.5 g
	1,2,4-トリス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン	
	[製造例 17. の化合物]	0.8 g
	2-シクロヘキシルカルボニル-2-	
	p-トルエンスルホニル) プロパン	0.3 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	14.4 g

【0104】

【表6】



表 6

実施例 7	ポリビニルフェノール	4.5 g
	1,3,5-トリス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン [製造例 13. の化合物]	0.8 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	14.4 g
実施例 8	ポリ (p-tert-ブトキシステレン/p-ヒドロキシステレン)	4.5 g
	1,3-ビス (シクロヘキシルオキシメトキシ) ベンゼン [製造例 8. の化合物]	1.2 g
	2-メチル-2- (p-トルエンスルホニル) プロピオフェノン	0.3 g
	乳酸エチル	14.0 g
実施例 9	ポリビニルフェノール	4.5 g
	1,4-ビス (sec-ブトキシメトキシ) ベンゼン [製造例 11. の化合物]	1.5 g
	2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン	0.3 g
	3-メトキシプロピオン酸メチル	13.7 g
実施例 10	ポリビニルフェノール	4.5 g
	1,2,4-トリス (メトキシメトキシ) ベンゼン [製造例 16. の化合物]	0.8 g
	p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジル	0.3 g
	ピルビン酸エチル	14.4 g

【表7】

表 7

実施例 11	ポリビニルフェノール	4.5 g
	1,3-ビス(メトキシメトキシ)ベンゼン	
	[製造例5.の化合物]	1.5 g
	1-(p-トルエンスルホニル)-1-(2,2-ジメチル) プロパノイルジアゾメタン	0.3 g
	エチルセロソルブアセテート	13.7 g
実施例 12	ポリ(p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)	4.5 g
	1,3-ビス(sec-ブトキシメトキシ)ベンゼン	
	[製造例7.の化合物]	1.5 g
	2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン	0.3 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	13.7 g
実施例 13	ポリビニルフェノール	4.5 g
	1,4-ビス(イソプロポキシメトキシ)ベンゼン	
	[製造例10.の化合物]	1.5 g
	2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン	0.3 g
	乳酸エチル	13.7 g
実施例 14	ポリビニルフェノール	4.5 g
	1,3,5-トリス(シクロヘキシルオキシメトキシ)ベンゼン	
	[製造例15.の化合物]	0.8 g
	p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジル	0.3 g
	メチルセロソルブアセテート	14.4 g

【0105】

【表8】

実施例 15	ポリビニルフェノール 1, 3, 5-トリス (sec-ブトキシメトキシ) ベンゼン [製造例 1 4. の化合物] ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.5 g 0.8 g 0.3 g 14.4 g
実施例 16	ポリ (p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン) 1, 4-ビス (シクロヘキシルオキシメトキシ) ベンゼン [製造例 1 2. の化合物] 1- (p-トルエンスルホニル) -1- (2, 2-ジメチル) プロパノイルジアゾメタン エチルセロソルブアセテート	4.5 g 1.2 g 0.3 g 14.0 g
実施例 17	ポリビニルフェノール 1, 3-ビス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン [製造例 6. の化合物] p-トルエンスルホン酸 2, 6-ジニトロベンジル メチルセロソルブアセテート	4.5 g 1.5 g 0.3 g 13.7 g
実施例 18	ポリビニルフェノール 1, 2, 3-トリス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン [製造例 1 8. の化合物] ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.5 g 0.8 g 0.3 g 14.4 g

【表 9】

表 9

実施例 19	ポリ (p-tert-ブトキシシチレン/p-ヒドロキシシチレン)	4.5 g
	1,4-ビス (メトキシメトキシ) ベンゼン	
	[製造例 9. の化合物]	1.2 g
	2-シクロヘキシルカルボニル-2-	
	(p-トルエンスルホニル) プロパン	0.3 g
	乳酸エチル	14.0 g
実施例 20	ポリ (p-tert-ブトキシシチレン/p-ヒドロキシシチレン)	4.5 g
	1,3,5-トリス (sec-ブトキシメトキシ) ベンゼン	0.8 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン	0.3 g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	14.4 g
実施例 21	ポリビニルフェノール	4.5 g
	1,2,4-トリス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン	0.8 g
	2-シクロヘキシルカルボニル-2-	
	(p-トルエンスルホニル) プロパン	0.3 g
	乳酸エチル	14.4 g
実施例 22	ポリビニルフェノール	4.5 g
	1,3,5-トリス (イソプロポキシメトキシ) ベンゼン	0.8 g
	1- (p-トルエンスルホニル) -1- (2,2-ジメチル)	
	プロパノイルジアゾメタン	0.3 g
	乳酸エチル	14.4 g

【0107】上記組成により調製した各レジスト材料を用いて実施例1.と同様にしてネガ型のパターン形成を行なった。その結果を表10に示す。

【0108】

【表10】

表 10

実施例	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解 像 性 能
3	12	0.40 $\mu$ mラインアンドスペース
4	15	0.35 $\mu$ mラインアンドスペース
5	18	0.35 $\mu$ mラインアンドスペース
6	15	0.30 $\mu$ mラインアンドスペース
7	18	0.30 $\mu$ mラインアンドスペース
8	12	0.40 $\mu$ mラインアンドスペース
9	12	0.40 $\mu$ mラインアンドスペース
10	15	0.40 $\mu$ mラインアンドスペース
11	15	0.40 $\mu$ mラインアンドスペース
12	18	0.40 $\mu$ mラインアンドスペース
13	15	0.40 $\mu$ mラインアンドスペース
14	18	0.35 $\mu$ mラインアンドスペース
15	15	0.30 $\mu$ mラインアンドスペース
16	15	0.40 $\mu$ mラインアンドスペース
17	15	0.40 $\mu$ mラインアンドスペース
18	18	0.30 $\mu$ mラインアンドスペース
19	15	0.40 $\mu$ mラインアンドスペース
20	18	0.30 $\mu$ mラインアンドスペース
21	18	0.30 $\mu$ mラインアンドスペース
22	15	0.35 $\mu$ mラインアンドスペース

【0109】上記何れの場合に於いても、露光から加熱処理まで4時間経過してもパターン寸法に変化はなかった。

#### 【0110】

【発明の効果】以上述べたことから明らかな如く、本発明のレジスト材料を300nm以下の光源、例えば遠紫外光 (Deep UV)、例えばKrFエキシマレーザ光 (248.4nm) 等の露光用レジスト材料として用いた場合には、極めて高い解像性能を有し、且つ露光から加熱処理までの時間経過に対して安定したパターン寸法の維持が可能な、実用的なクォーターミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られる。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。尚、本発明のレジスト材料は遠紫外光、KrFエキシマレーザ光を利用したパターン形成に特に効果を発揮するが、i線光、電子線、X線等を利用したパターン形成に於いても充分使用が可能で

ある。

#### 【0111】

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のレジスト材料を用いたネガ型パターン形成方法の工程断面図である。

【図2】図2はレジスト膜の光透過性不良に起因した逆台形のパターン形状である。

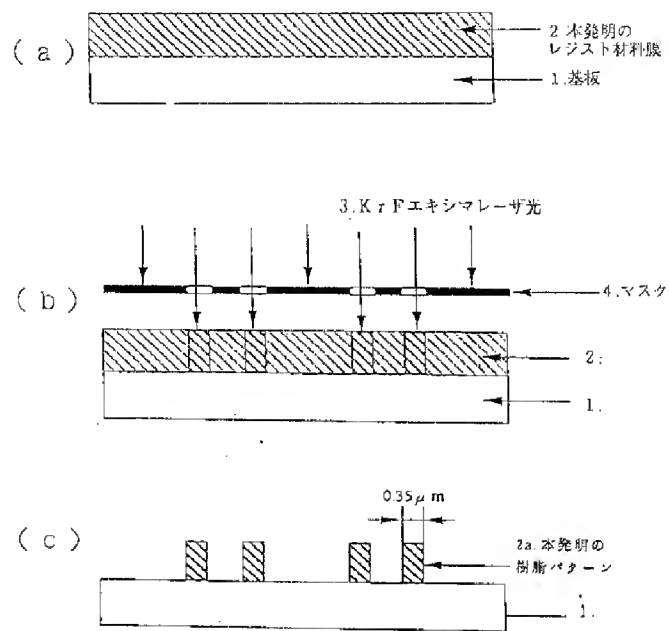
【図3】図3はレジスト膜表層部での酸失活に起因して丸みを帯びた不良なパターン形状である。

#### 【0112】

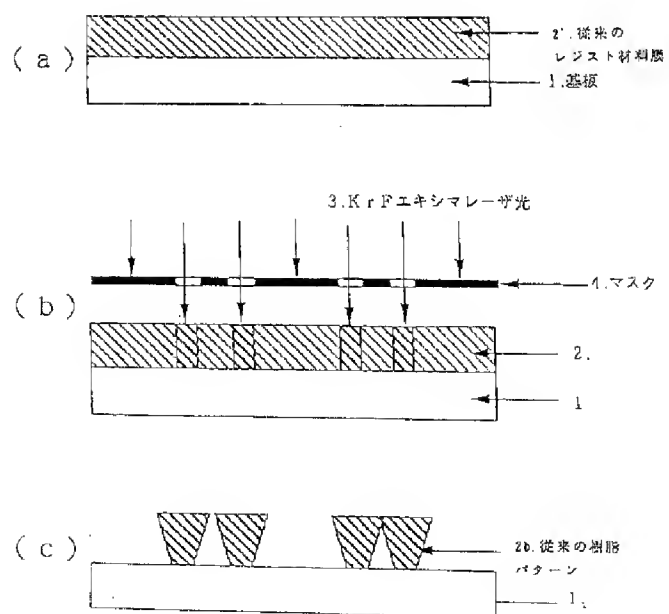
##### 【符号の説明】

1……基板、 2……本発明のレジスト材料膜、 2'及び2''……従来のレジスト材料膜、 3……KrFエキシマレーザ光、 4……マスク、 2a……本発明の樹脂パターン、 2b及び2c……従来の樹脂パターン。

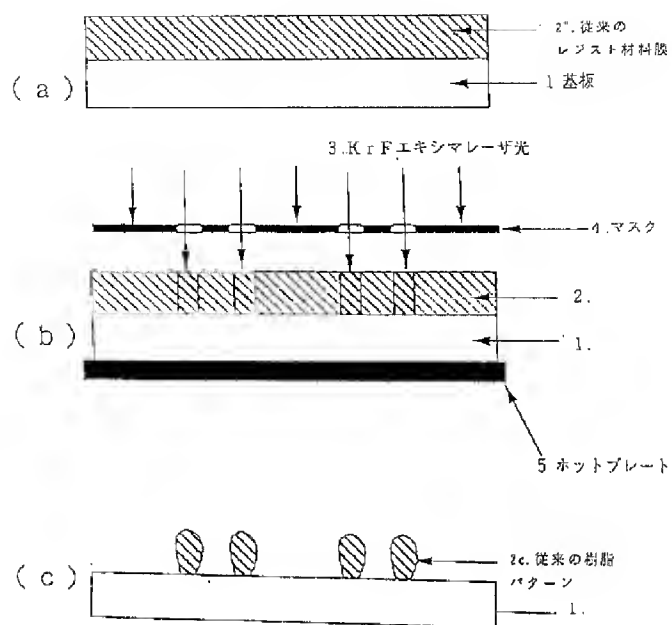
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 7/30

7/38

H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7124-2H

5 1 1

7124-2H

(72) 発明者 浦野 文良

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業  
株式会社東京研究所内

(72) 発明者 安田 高訓

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業  
株式会社東京研究所内